

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/068627 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 14/00, H01L 31/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016938
(22) 国際出願日: 2003年12月26日 (26.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-21410 2003年1月30日 (30.01.2003) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石橋 賢一 (ISHIBASHI, Kenichi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川

区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 戸木田 裕一 (TOKITA, Yuichi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 諸岡 正浩 (MOROOKA, Masahiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 祐輔 (SUZUKI, Yusuke) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 野田 和宏 (NODA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

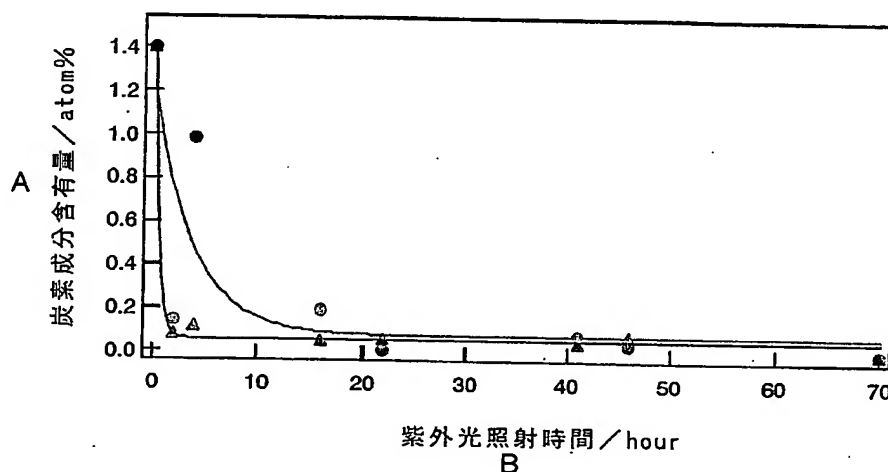
(74) 代理人: 森 幸一, 外 (MORI, Koh-ichi et al.); 〒171-0022 東京都豊島区南池袋2丁目49番7号 池袋パークビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PROCESS FOR FABRICATING THE SAME, ELECTRONIC APPARATUS AND PROCESS FOR FABRICATING THE SAME, AND SEMICONDUCTOR LAYER AND PROCESS FOR FORMING THE SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子およびその製造方法ならびに電子装置およびその製造方法ならびに半導体層およびその製造方法



A...CONTENT OF CARBON COMPONENT/ atom %
B...UV-RAY IRRADIATION TIME/ hour

(57) Abstract: Paste produced by mixing fine particles of a semiconductor, e.g. fine particles of titanium oxide, and a binder consisting of a polymer compound is applied onto a transparent conductive substrate and fired to form a semiconductor layer of fine particles of the semiconductor. It is then irradiated with UV-rays in order to remove organic matters remaining in the semiconductor layer through photocatalytic action of fine particles of the semiconductor.

[続葉有]

WO 2004/068627 A1



DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 酸化チタン微粒子などの半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを透明導電性基板上に塗布し、焼成を行うことにより半導体微粒子からなる半導体層を形成した後、半導体層に紫外光を照射し、半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって半導体層中に残存する有機物を除去する。

明 細 書

光電変換素子およびその製造方法ならびに電子装置およびその製造方法ならびに半導体層およびその製造方法

5

技術分野

この発明は、光電変換素子およびその製造方法ならびに電子装置およびその製造方法ならびに半導体層およびその製造方法に関し、例えば、半導体微粒子からなる半導体層、特に色素により増感された半導体微粒子からなる半導体層を用いた光電変換素子に適用して好適なものである。

10

背景技術

太陽光を電気エネルギーに変換する光電変換素子である太陽電池は、太陽光をエネルギー源としているため、地球環境に対する影響が極めて少なく、より一層の普及が期待されている。

15

太陽電池の材質としては様々なものが検討されているが、シリコンを用いたものが多数市販されており、これらは大別して単結晶または多結晶のシリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池と、非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池とに分けられる。従来、太陽電池には、単結晶または多結晶のシリコン、すなわち結晶シリコンが多く用いられてきた。

20

しかし、結晶シリコン系太陽電池では、光（太陽）エネルギーを電気エネルギーに変換する性能を表す光電変換効率が、アモルファスシリコン系太陽電池に比べて高いものの、結晶成長に多くのエネルギーと時間とを要するため生産性が低く、コスト面で不利であった。

25

また、アモルファスシリコン系太陽電池は、結晶シリコン系太陽電池と比べて光吸収性が高く、基板の選択範囲が広い、大面積化が容易であるなどの特徴があるが、光電変換効率が結晶シリコン系太陽電池より低い。さらに、アモルファスシリコン系太陽電池は、生産性は結晶シリコン系太陽電池に比べて高いが、結晶シリコン系太陽電池と同様に製造に真空プロセスが必要であり、設備面での負担は未だに大きい。

一方、上記の問題を解決し、太陽電池のより一層の低コスト化に向けて、シリコン系材料に代えて有機材料を用いた太陽電池が長く研究されてきた。しかし、これらの太陽電池の多くは光電変換効率が1%程度と低く、実用化には至らなかった。

その中で1991年にグレッツェルらが提案した色素増感太陽電池は安価で高い光電変換効率を示し、また、従来のシリコン系太陽電池とは異なり製造の際に大掛かりな装置を必要としないことなどから注目されている（例えば、Nature, 353, p. 737 (1991)）。

この色素増感太陽電池の一般的な構造は、透明導電性基板上に形成した酸化チタンなどの半導体多孔質膜に増感色素を組み合わせた半導体多孔質電極と、白金層などを基板上に形成して得られる対極とを組み合わせ、両極間にヨウ素やヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む有機電解液を充填したものである。

使用する半導体多孔質電極は、半導体微粒子（酸化チタン微粒子など）とバインダーとなるポリエチレングリコールやポリスチレンなどの高分子化合物とを混合し、これをドクターブレード法、スピンコート法、ディップコーティング法などによって透明導電性基板上に塗布し、その後400℃から500℃の温度で30分から1時間焼成することによって得ることができる。この半導体多孔質電極は、20～3

0 nm程度の微細な粒径の半導体微粒子からなる半導体層（あるいは半導体薄膜）からなっており、また、電極中には直径数10 nmを分布の中心とする多くの細孔が存在する構造になっている。このうち光電変換素子に適した半導体多孔質電極である酸化チタン多孔質電極は、
5 粒径が小さく、比表面積が大きく、光触媒活性の高いアナターゼ型の微粒子薄膜である。

なお、半導体微粒子が酸化チタンからなる場合、その表面は紫外光を照射することにより親水性に変化する（表面水酸基が増加する）ことが報告されている（Nature, 388, p. 431 (1999)）。

10 しかし、本発明者らが独自に得た知見によれば、結晶成長を抑えて結晶粒径を小さいままにとどめるために、焼成温度を低くしたり、焼成時間を短くしたりすると、バインダーとして用いた高分子化合物に由来する有機物が半導体多孔質電極中に多く残留してしまう。これは、半導体微粒子同士の結合を阻害し、結果として光電変換効率の低下を
15 招く。逆に有機物の残留量を減らすために、焼成温度を高くしたり、焼成時間を長くしたりすると、結晶粒径が大きくなり、比表面積が減少し、光触媒活性の低い結晶構造（酸化チタンの場合、ルチル型）に変化してしまう。この場合も光電変換効率が低下する。

従って、この発明が解決しようとする課題は、半導体微粒子からなる半導体層中の残留有機物が極めて少なく、しかも半導体層の結晶粒径が小さく、比表面積が大きく、光触媒活性が高い結晶構造（例えば、酸化チタンの場合にはアナターゼ型）を有し、光電変換効率が高い光電変換素子およびその製造方法を提供することである。
20

この発明が解決しようとする課題は、より一般的には、半導体微粒子からなる半導体層中の残留有機物が極めて少なく、しかも半導体層の結晶粒径が小さく、比表面積が大きく、光触媒活性が高い結晶構造
25

を有し、特性に優れた電子装置およびその製造方法を提供することである。

発明の開示

5 上記課題を解決するために、この発明の第1の発明は、

半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを透明導電性基板上に塗布し、焼成を行うことにより半導体微粒子からなる半導体層を形成するようにした光電変換素子の製造方法において、

10 半導体層を形成した後、半導体層に紫外光を照射し、半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって半導体層中に残存する有機物を除去するようにした

ことを特徴とするものである。

この発明の第2の発明は、

15 半導体微粒子からなる半導体層を用いた光電変換素子において、

半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを透明導電性基板上に塗布し、焼成を行うことにより半導体微粒子からなる半導体層を形成した後、半導体層に紫外光を照射し、半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって半導体層中に残存する

20 有機物を除去した

ことを特徴とするものである。

この発明の第3の発明は、

半導体微粒子からなる半導体層を用いた光電変換素子において、半導体層中に有機物が実質的に残留していない

25 ことを特徴とするものである。

ここで、半導体層中の有機物の残留量の具体例を挙げると、一般的

には半導体層の炭素成分含有量が1原子%以下、好ましくは0.6原子%以下、より好ましくは0.3原子%以下、さらに好ましくは0.1原子%以下である。

5 第1～第3の発明において、半導体微粒子は、光励起下で表面にトラップされた正孔や活性酸素種を生じて光触媒活性を示す半導体であることが好ましく、この光触媒活性を示す1種または2種以上の半導体微粒子を用いる。この光触媒活性を示す半導体微粒子は、具体的には、例えば、酸化チタン（特に好ましくは、アナターゼ型の結晶構造を有するもの）、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムなどからなる。

10 半導体微粒子の粒径に特に制限はないが、一次粒子の平均粒径で1～200nmが好ましく、特に好ましくは5～100nmである。また、この平均粒径の半導体微粒子にこの平均粒径より大きい平均粒径の半導体微粒子を混合し、平均粒径の大きい半導体微粒子により入射光を散乱させ、量子収率を向上させることも可能である。この場合、
15 別途混合する半導体微粒子の平均粒径は20～500nmであることが好ましい。

半導体微粒子からなる半導体層は一般に、その厚さが増大するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、注入した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。従って、この半導体層には好ましい厚さが存在するが、その
20 厚さは一般的には0.1～100 μ m、好ましくは1～50 μ m、特に好ましくは3～30 μ mである。半導体微粒子の表面積の増大や、半導体微粒子からなる半導体層の不純物を除去し、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的処理を行っ
25 ても良い。また、半導体微粒子からなる半導体層のインピーダンスを

低減させる目的で導電助剤を添加しても良い。

ペーストに添加する高分子化合物からなるバインダーは、色素染色の際の色素溶液や電解液に不溶であることが好ましい。しかし、焼成や紫外光照射によって予めバインダーを除去することができる場合は

5 不溶でなくてもよい。この高分子化合物としては公知のものを使用することができ、セルロース類、ポリエーテル類、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリスチレン、ポリエチレンイミン、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンラバー、ポリアミドイミド、

10 ポリテトラフルオロエチレン（フッ素樹脂）などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらを2種類以上混合して用いても構わない。この高分子化合物としては増粘性に優れたものが好ましく、具体的には、例えばポリエチレングリコールやポリスチレンなどである。

15 半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストの作製方法に特に制限はないが、物性、利便性、製造コストなどを考慮した場合、湿式製膜法が好ましく、半導体微粒子の粉末あるいはゾルを水などの溶媒に均一分散し、さらにバインダーを添加してペーストを調製し、透明導電性基板上に塗布する方法が好ましい。塗布

20 方法は特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、また、湿式印刷方法としては、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などの様々な方法により行うことができる。アナターゼ型酸化チタンは市販の粉末、ゾル、スラリーでも良いし、あるいは

25 酸化チタンアルコキシドを加水分解するなどなどの公知の方法によっ

て所定の粒径のものを作っても良い。市販の粉末を使用する際には粒子の二次凝集を解消することが好ましく、塗布液調製時に乳鉢やボールミルなどを使用して粒子の粉碎を行うことが好ましい。このとき、二次凝集が解かれた粒子が再度凝集するのを防ぐため、アセチルアセ

5 トン、塩酸、硝酸などの酸、アルカリ、界面活性剤、キレート剤などを添加することができる。

半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを塗布した後は通常、ペーストに含まれる溶媒を除去するためにペーストの乾燥が行われ、乾燥温度は、溶媒の沸点以下で、溶媒が

10 水の場合は例えば 50℃ 前後、溶媒が有機溶媒の場合は 80℃ 前後が一般的である。

半導体層に照射する紫外光としては、その光子エネルギーが、使用する半導体微粒子のバンドギャップエネルギー以上である限り、基本的にはどのような波長のものを使用しても良い。また、紫外光の光源

15 としても、基本的にはどのようなものを使用しても良く、ランプ光源、半導体光源（半導体レーザ、発光ダイオード）、半導体レーザ以外のレーザ光源（エキシマーレーザなど）などのいずれを使用しても良い。具体例を挙げると、超高圧水銀ランプによる紫外光（波長は 254 nm、303 nm、313 nm、365 nm など。主に 365 nm）な

20 どである。

半導体微粒子に担持させる色素としては、電荷分離機能を有し、増感作用を示すものであれば特に制限はないが、例えば、ローダミン B、ローズベンガル、エオシン、エリスロシンなどのキサンテン系色素、キノシアニン、クリプトシアニンなどのシアニン系色素、フェノサフ

25 ラニン、カブリブルー、チオシン、メチレンブルーなどの塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリンなどの

ポルフィリン系化合物、アゾ色素、フタロシアニン化合物、クマリン系化合物、ルテニウム（Ru）トリスビピリジルなどの錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノン系色素、クマリン系色素などが挙げられる。これらの中でも、Ruトリスビピリジル錯化合物は量子収率が5 高く特に好ましいが、これに限定されるものではなく、これらの色素を単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。

上記色素の半導体微粒子への担持方法に特に制限はなく、例えば上記色素をアルコール類、ニトリル類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ジメチルスルホキシド、アミド類、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類、炭酸エステル類、ケトン類、炭化水素、水などの溶媒に溶解させ、これに半導体微粒子からなる半導体層を浸漬し、もしくは色素溶液を半導体微粒子からなる半導体層に塗布する方法が10 一般的である。この場合、1半導体微粒子に対する色素分子の仕込み量は1～1000分子であり、1～100分子がさらに好ましい。また、色素分子が半導体微粒子に対して大幅に過剰に担持された場合、光エネルギーによって励起された電子が半導体微粒子に注入されず、電解質を還元するためエネルギーロスの原因となる。従って、色素分子は半導体微粒子に対して単分子吸着が理想的な状態であり、必要に20 応じて担持させる温度や圧力を変化させることが可能である。色素同士の間を低減する目的でデオキシコール酸などのカルボン酸類を添加しても良い。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

過剰に担持された色素の除去を促進する目的で、色素が担持された半導体微粒子からなる半導体層に対し、アミン類やアセトニトリルなどの有機物を用いて表面を処理しても良い。アミン類の例としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンなどが25

挙げられ、これらが液体の場合は、そのまま用いても良いし、有機溶媒に溶解して用いても良い。

透明導電性基板は、導電性または非導電性の透明支持基板上に透明電極（透明導電膜）を形成したものであっても、全体が導電性の透明基板であっても良い。この透明支持基板または透明基板の材質は特に制限されず、透明または透明かつ導電性を有するものであれば種々の基材を用いることができる。この透明支持基板または透明基板は、光電変換素子外部から侵入する水分やガスの遮断性、耐溶剤性、耐候性などに優れているものが好ましく、具体的には、石英、ガラスなどの透明無機基板、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフッ化ビニリデン、テトラアセチルセルロース、ブROM化フェノキシ、アラミド類、ポリイミド類、ポリスチレン類、ポリアリレート類、ポリスルホン類、ポリオレフィン類などの透明プラスチック基板が挙げられるが、これらに限定されるものではない。加工性、軽量性などの観点からは、この透明支持基板または透明基板として、透明プラスチック基板を用いるのが好ましい。また、この透明支持基板または透明基板の厚さは特に制限されず、光の透過率、光電変換素子内部と外部との遮断性などによって自由に選択することができる。

透明導電性基板のシート抵抗は低いほど好ましい。具体的には、透明導電性基板のシート抵抗は $500 \Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10 \Omega/\square$ 以下がさらに好ましい。透明支持基板上に透明電極を形成する場合、その材料としては導電性および透明性を有する限り基本的にはどのようなものも使用可能であるが、導電性、透明性、さらには耐熱性を高いレベルで併せ持つ点から、インジウムスズ複合酸化物（ITO）、

フッ素ドーパ SnO_2 (FTO)、 SnO_2 などを用いることが好ましく、コストの面ではこれらの中でもITOが好ましい。これらの材料を2種類以上組み合わせて用いても良い。また、透明導電性基板のシート抵抗を低減し、集電効率を向上させる目的で、透明導電性基板上に導電性の高い金属の配線をパターンニングすることも可能である。

対極は導電性物質であれば任意のものを用いることができるが、絶縁性の物質でも、半導体層に面している側に導電層が設置されていれば、これも使用可能である。ただし、電気化学的に安定である材料を電極材料として用いることが好ましく、具体的には、白金、金、導電性高分子、カーボンなどを用いることが望ましい。また、酸化還元の触媒効果を向上させる目的で、半導体層に面している側は微細構造で表面積が増大していることが好ましく、例えば、白金であれば白金黒状態に、カーボンであれば多孔質状態になっていることが望まれる。白金黒状態は、白金の陽極酸化法、塩化白金酸処理などによって、また、多孔質状態のカーボンは、カーボン微粒子の焼結や有機ポリマーの焼成などの方法により形成することができる。

電解質はキャリア移動層となるものであり、酸化還元対と溶媒とにより構成される。酸化還元対は、具体的には、例えば、ヨウ素 (I_2) とヨウ素化合物 (金属ヨウ化物、有機ヨウ化物など) との組み合わせ、臭素 (Br_2) と臭素化合物 (金属臭化物、有機臭化物など) との組み合わせのほか、フェロシアン酸塩/フェリシアン酸塩やフェロセン/フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール/アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン/キノンなどを用いることができる。上記金属化合物のカチオンとしてはLi、Na、K、Mg、Ca、Csなど、上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、

ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの4級アンモニウム化合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、必要に応じてこれらを2種類以上混合して用いることもできる。この中でも、 I_2 と LiI 、 NaI やイミダゾリウムヨーダイドなどの4級アンモニウム化合物を組み合わせた電解質が好適である。電解質塩の濃度は、溶媒に対して0.05～5 Mが好ましく、さらに好ましくは0.2～1 Mである。 I_2 や Br_2 の濃度は0.0005～1 Mが好ましく、さらに好ましくは0.0001～0.1 Mである。また、開放電圧、短絡電流を向上させる目的で4-tert-ブチルピリジン、2-n-プロピルピリジン、カルボン酸などの各種添加剤を加えることもできる。

上記電解質組成物を構成する溶媒としては水、アルコール類、エーテル類、エステル類、炭酸エステル類、ラクトン類、カルボン酸エステル類、リン酸トリエステル類、複素環化合物類、ニトリル類、ケトン類、アミド類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、炭化水素などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらを単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。また、溶媒としてテトラアルキル系、ピリジニウム系、イミダゾリウム系4級アンモニウム塩の室温イオン性液体を用いることも可能である。

光電変換素子の漏液、電解質の揮発を低減する目的で、上記電解質組成物へゲル化剤、ポリマー、架橋モノマーなどを溶解させ、ゲル状電解質として使用することも可能である。ゲルマトリクスと電解質組成物との比率は、電解質組成物が多ければイオン導電率は高くなるが、機械的強度は低下する。また、逆に電解質組成物が少なすぎると機械的強度は大きいがイオン導電率は低下するため、電解質組成物はゲル

状電解質の 50 ～ 99 wt % が望ましく、80 ～ 97 wt % がより好ましい。また、上記電解質と可塑剤を用いてポリマーに溶解させ、可塑剤を揮発除去することで全固体型の光電変換素子を実現することも可能である。

- 5 光電変換素子の製造方法は特に限定されないが、例えば電解質組成物が液状、もしくは光電変換素子内部でゲル化させることが可能であり、導入前は液状の電解質組成物の場合、半導体層と対極とを向かい合わせ、2つの電極が接しないように半導体層が形成されていない基板部分を封止する。このとき、半導体層と対極との隙間に特に制限はないが、通常 1 ～ 100 μm であり、より好ましくは 1 ～ 50 μm である。この電極間の距離が長すぎると、導電率の低下から光電流が減少してしまう。封止方法は特に制限されないが、対光性、絶縁性、防湿性を備えた材料が好ましく、種々の溶接法、エポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、EVA（エチレンビニルアセテート）、
- 10 アイオノマー樹脂、セラミック、熱融着フィルムなどを用いることができる。また、電解質組成物の溶液を注液する注入口が必要であるが、半導体層およびそれに対向する部分の対極上でなければ、注入口の場所は特に限定されない。注液方法に特に制限はないが、予め封止され、溶液の注入口を開けられた上記セルの内部に注液を行う方法が好ましい。
- 15 この場合、注入口に溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧もしくは加熱下で注液の操作を行うこともできる。完全に溶液が注入された後、注入口に残った溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限はないが、必要であればガラス板やプラスチック基板を封止剤で貼り付けて封止することもできる。また、ポリマーなどを用いたゲル状電解質、全固体型の電解質の場合、色素を担持した半導体電極上で電解質
- 20
- 25

組成物と可塑剤を含むポリマー溶液をキャスト法により揮発除去させる。可塑剤を完全に除去した後、上記方法と同様に封止を行う。この封止は真空シーラーなどを用いて、不活性ガス雰囲気下、もしくは減圧中で行うことが好ましい。封止を行った後、電解質を半導体層へ十分に含浸させるため、必要に応じて加熱、加圧の操作を行うことも可能である。

光電変換素子はその用途に応じて様々な形状で作製することが可能であり、その形状は特に限定されない。

半導体微粒子からなる半導体層を形成した後、この半導体層に紫外光を照射し、半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって半導体層中に残存する有機物を除去する上記の方法は、光電変換素子のみならず、およそ半導体微粒子からなる半導体層を用いる電子装置全般に適用することができるものである。

そこで、この発明の第4の発明は、

半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを基板上に塗布し、焼成を行うことにより半導体微粒子からなる半導体層を形成するようにした電子装置の製造方法において、

半導体層を形成した後、半導体層に紫外光を照射し、半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって半導体層中に残存する有機物を除去するようにした

ことを特徴とするものである。

この発明の第5の発明は、

半導体微粒子からなる半導体層を用いた電子装置において、

半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを基板上に塗布し、焼成を行うことにより半導体微粒子からなる半導体層を形成した後、半導体層に紫外光を照射し、半導体微粒子の

光触媒作用を利用することによって半導体層中に残存する有機物を除去した

ことを特徴とするものである。

この発明の第 6 の発明は、

- 5 半導体微粒子からなる半導体層を用いた電子装置において、
半導体層中に有機物が実質的に残留していない
ことを特徴とするものである。

- 第 1 ～ 第 3 の発明に関連して述べた上記のことは、その性質に反しない限り、第 4 ～ 第 6 の発明にも同様に成立する。ただし、電子装置
10 の用途や機能によっては、半導体層が形成される基板は必ずしも導電性や透明性を有している必要はない。

さらに、この発明の第 7 の発明は、

- 半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを基板上に塗布し、焼成を行うことにより半導体微粒子からなる
15 半導体層を形成するようにした半導体層の製造方法において、

半導体層を形成した後、半導体層に紫外光を照射し、半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって半導体層中に残存する有機物を除去するようにした

ことを特徴とするものである。

- 20 この発明の第 8 の発明は、

半導体微粒子からなる半導体層において、

- 半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを基板上に塗布し、焼成を行うことにより半導体微粒子からなる半導体層を形成した後、半導体層に紫外光を照射し、半導体微粒子の
25 光触媒作用を利用することによって半導体層中に残存する有機物を除去した

ことを特徴とするものである。

この発明の第 9 の発明は、

半導体微粒子からなる半導体層において、

半導体層中に有機物が実質的に残留していない

5 ことを特徴とするものである。

第 1 ～ 第 3 の発明に関連して述べた上記のことは、その性質に反しない限り、第 7 ～ 第 9 の発明にも同様に成立する。ただし、半導体層が形成される基板は、必ずしも導電性や透明性を有している必要はない。

10 上述のように構成されたこの発明によれば、半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを塗布し、焼成を行うことにより半導体微粒子からなる半導体層を形成した後に、この半導体層に紫外光を照射すると、この半導体層中に残留した有機物は、半導体微粒子の光触媒作用によって酸化分解して二酸化炭素、水など
15 になり除去される。特に、紫外光を十分に照射することにより、半導体層中に有機物が実質的に残留しないようにすることができる。また、非特許文献 2 で報告されているように、半導体微粒子が酸化チタンからなる場合にはその表面が親水性に変化する（表面水酸基が増加することにより、半導体微粒子同士の結合が強くなって半導体微粒子間の
20 電子移動が容易になる。それと同時に、半導体微粒子が酸化チタンからなる場合、表面水酸基の増加により増感色素のカルボキシル基との結合も強固になり、色素と酸化チタンからなる半導体微粒子との間の電子移動も容易になる。以上のことにより、光電変換効率が向上する。

25 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の一実施形態による色素増感湿式光電変換素子

の要部の断面図、第 2 図は、この発明の一実施形態による色素増感湿式光電変換素子の要部の断面図、第 3 図は、この発明の一実施形態において酸化チタン微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを塗布し、焼成を行って半導体層を形成した後、この半導体層に紫外光を照射した場合の半導体層の炭素成分含有量と紫外光照射時間との関係を示す略線図、第 4 図は、この発明の一実施形態において酸化チタン微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを塗布し、焼成を行って半導体層を形成した後、この半導体層に紫外光を照射した場合および照射しない場合の色素増感湿式光電変換素子の電流電圧曲線を示す略線図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。

第 1 図はこの発明の一実施形態による色素増感湿式光電変換素子を示す。

第 1 図に示すように、この色素増感湿式光電変換素子においては、透明導電性基板 1 上に、色素を担持した、光触媒活性を示す半導体微粒子からなる半導体層 2（半導体電極）が形成されたものと、透明基板 3 上に白金層 4 が形成された対極とが、それらの半導体層 2 および白金層 4 が所定の間隔をおいて互いに対向するように配置されており、それらの間の空間に電解質層（電解液）5 が封入されている。この電解質層 5 は、図示省略した所定の封止部材により封入されている。ここで、半導体層 2 は、光触媒活性を示す半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを透明電極 2 上に塗布し、焼成を行い、さらに紫外光を照射してその中の残留有機物を除去し、その後に半導体微粒子に増感色素を担持させたものである。

第2図に、特に、透明導電性基板1が透明基板1a上に透明電極1bが形成されたものである場合の色素増感湿式光電変換素子を示す。

透明導電性基板1（あるいは透明基板1aおよび透明電極1b）、半導体微粒子からなる半導体層2、透明基板3および電解質層5としては、すでに挙げたものの中から、必要に応じて選択することができる。

次に、この色素増感湿式光電変換素子の製造方法について説明する。

すなわち、まず透明導電性基板1を用意する。次に、この透明導電性基板1上に、光触媒活性を示す半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストをドクターブレード法、スピコート法、ディップコーティング法などの手法によって所定のギャップ（厚さ）に塗布する。次に、例えば400～500℃の温度で例えば30分～1時間焼成を行うことにより、半導体微粒子を透明導電性基板1上に焼結させる。これによって、透明導電性基板1上に半導体微粒子からなる半導体層2が形成される。次に、この半導体層2に紫外光を照射し、半導体微粒子の光触媒作用によってこの半導体層2中に残留する有機物を光触媒分解除去する。この後、この半導体層2を色素溶液に浸漬するなどして半導体微粒子に色素を担持させる。この色素としては、すでに挙げたものの中から、必要に応じて選択することができる。

一方、別途透明基板3を用意し、その上に白金層4を形成する。

そして、半導体層2が形成された透明導電性基板1と白金層4が形成された透明基板3とをそれらの半導体層2および白金層4が所定の間隔、例えば1～100μm、好ましくは1～50μmの間隔をおいて互いに対向するように配置するとともに、所定の封止部材を用いて電解質層5が封入される空間を作り、この空間に予め形成された注液

口から電解質層 5 を注入する。その後、この注液口を塞ぐ。これによって、色素増感湿式光電変換素子が製造される。

次に、この色素増感湿式光電変換素子の動作について説明する。

透明導電性基板 1 側からこの透明導電性基板 1 を透過して入射した
5 光は、半導体層 2 の半導体微粒子の表面に担持された増感色素を励起して電子を発生する。この電子は速やかに増感色素から半導体層 2 の半導体微粒子に渡される。一方、電子を失った増感色素は、電解質層 5 のイオンから電子を受け取り、電子を渡したイオンは、再び対極の白金層 4 で電子を受け取る。この一連の過程により、半導体層 2 と電
10 氣的に接続された透明導電性基板 1 と白金層 4 との間に起電力が発生する。このようにして光電変換が行われる。

以上のように、この一実施形態によれば、光触媒活性を示す半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを透明導電性基板 1 上に塗布し、焼成を行って半導体層 2 を形成した後、
15 この半導体層 2 に紫外光を照射していることにより、半導体微粒子の光触媒作用により半導体層 2 中の残留有機物を除去することができる。このため、半導体層 2 中の半導体微粒子同士の結合が良好となって半導体微粒子間を電子が移動しやすくなり、結果として光電変換効率が向上する。また、半導体層 2 中の有機物の残留量を減らすために焼成
20 温度を高くしたり、焼成時間を長くしたりする必要がないので、結晶粒径が大きくなるのを防止することができ、それによって比表面積の減少を防止することができ、光触媒活性の低い結晶構造（酸化チタンの場合、ルチル型）に変化してしまうことがなくなり、光電変換効率の低下を防止することができる。さらに、半導体層 2 の形成に必要な
25 焼成温度を低く抑えることができることにより、透明導電性基板 1 としてガラス基板よりも安価でフレキシブルなプラスチック基板を使用

することが可能である。以上により、長期間にわたって優れた光電変換特性を有し、しかも安価な色素増感湿式光電変換素子、特に色素増感湿式太陽電池を実現することができる。

5 色素増感湿式光電変換素子の実施例として色素増感湿式太陽電池について説明する。

以下のようにして色素増感湿式太陽電池を作製した。まず、酸化チタンペーストにさらに 1.5 wt% のポリエチレングリコールを混合し、これをハイブリッドミキサーで 1 時間攪拌し、脱泡した後一昼夜静置して酸化チタンペーストを作製する。

10 次に、得られた酸化チタンペーストを、透明導電性基板 1 としての、シート抵抗が $15 \Omega/\square$ のフッ素ドーパ導電性ガラス基板に、ドクターブレード法により $1 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の大きさに $175 \mu\text{m}$ のギャップに塗布した後、 50°C で 30 分間乾燥させた。その後、 450°C に 30 分間保持して酸化チタンをフッ素ドーパ導電性ガラス基板上に
15 焼結して酸化チタン微粒子からなる半導体層 2 を形成した。得られた半導体層 2 の厚さは約 $13 \mu\text{m}$ であった。

このようにして得られた酸化チタン微粒子からなる半導体層 2 中の有機物の含有量を EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrum) により測定した。その結果、この半導体層 2 が含有する有機物の量 (炭素
20 (C) 成分含有量) は約 1.4 atom% であった。

続けて、得られた酸化チタン微粒子からなる半導体層 2 に紫外光を約 70 時間照射した。用いた光源は 400 W の超高压水銀灯である。半導体層 2 の炭素成分含有量の紫外光照射時間に対する変化は、第 3 図のようになった。第 3 図より、紫外光照射時間とともに、酸化チタ
25 ンの光触媒作用により、最初約 1.4 atom% あった炭素成分含有量が次第に減少し、5 時間の照射で 0.6 atom% 以下、10 時間の照射で

0. 2 atom%以下になり、70時間の照射後には半導体層2中の炭素成分は殆ど分解されて無くなっている(0. 1 atom%以下)ことが分かる。

次に、0. 5 mMのシスービス(イソチオシアナート)-N, N-ビス(2, 2'-ジピリジル-4, 4'-ジカルボン酸)-ルテニウム(II)二水和物および20 mMのデオキシコール酸を溶解した脱水エタノール溶液に24時間浸漬し、半導体層2に色素を担持させた。

一方、0. 335 gのヨウ化リチウム、0. 0635 gのヨウ素、0. 34 gの4-tert-ブチルピリジン、2. 5 gのエチレンカーボネート、2. 5 gのプロピレンカーボネートを混合して攪拌し、電解質を得た。

そして、色素を担持した酸化チタン微粒子からなる半導体層2に電解液を塗布した後に、透明基板3上にスパッタリング法により100 nmの厚さに形成した白金層4と組み合わせることによって色素増感湿式太陽電池を得た。

光電変換効率の評価

光電変換効率の測定は、各色素増感湿式太陽電池における透明導電性基板1としてのフッ素ドープ導電性ガラス基板と透明基板3上に白金層4を形成したものとにそれぞれワニ口クリップを接続し、色素増感湿式太陽電池に光を照射したときに発生した電流、電圧を電流電圧測定装置にて測定した。なお、光の照射は、光源としてAM1. 5を用い、色素増感湿式太陽電池上での光強度を100 mW/cm²とした。

第4図は、酸化チタン微粒子からなる半導体層2に紫外光を照射した場合および照射しない場合の電流電圧曲線の測定結果を示し、それぞれ4サンプルずつの測定結果である。第4図より、酸化チタン微粒

子からなる半導体層 2 に紫外光を照射した場合、光電変換効率は約 3.7%~4.1% から約 4.4% に増加していることが分かる。短絡電流、開放電圧、フィルファクターがいずれも増加したために、このような結果になったものと考えられる。

- 5 そして、光電変換効率の向上は、酸化チタン微粒子からなる半導体層 2 に紫外光を照射することによって、残存していた有機物が光触媒分解し、それによって酸化チタン微粒子同士の結合が強まったことによるものと考えられる。酸化チタン微粒子からなる半導体層 2 に対する紫外光照射処理が、色素増感湿式太陽電池の光電変換効率を向上させるのに有効な手段であることが明らかになったといえる。
- 10

以上、この発明の一実施形態および一実施例について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態および実施例に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

- 例えば、上述の実施形態および実施例において挙げた数値、構造、
15 形状、材料、原料、プロセスなどはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどを用いても良い。

- 以上説明したように、この発明によれば、半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを塗布し、焼成を行う
20 ことにより半導体微粒子からなる半導体層を形成した後、半導体層に紫外光を照射することにより、半導体微粒子の光触媒作用によって半導体層中に残存する有機物を除去するようにしていることにより、半導体層中の残留有機物の大幅な低減を図ることができ、紫外光を十分に照射することにより実質的に残留有機物が存在しないようにすることが
25 できる。このため、半導体層中の半導体微粒子同士の結合が良好になってそれらの間の電子の移動が容易になり、光電変換効率が向上

- 5 する。また、半導体層中の残留有機物を減少させるために焼成温度を高くしたり、焼成時間を長くしたりする必要がないため、光電変換効率の減少を防止することもできる。また、半導体層の形成に必要な焼成温度を低く抑えることができることにより、透明導電性基板あるいは基板として安価でフレキシブルなプラスチック基板を用いることも可能である。以上により、光電変換特性に優れた光電変換素子を得ることができる。より一般的には、優れた特性の電子装置を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを透明導電性基板上に塗布し、焼成を行うことにより上記半導体微粒子からなる半導体層を形成するようにした光電変換素子の製造方法において、

上記半導体層を形成した後、上記半導体層に紫外光を照射し、上記半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって上記半導体層中に残存する有機物を除去するようにした

10 ことを特徴とする光電変換素子の製造方法。

2. 上記半導体微粒子として1種または2種以上の光触媒活性を示す半導体微粒子を用いることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光電変換素子の製造方法。

15 3. 上記光触媒活性を示す半導体微粒子は酸化チタン、酸化亜鉛またはチタン酸ストロンチウムからなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光電変換素子の製造方法。

4. 上記高分子化合物が増粘性を有する高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光電変換素子の製造方法。

20 5. 上記増粘性を有する高分子化合物はポリエチレングリコールまたはポリスチレンであることを特徴とする請求の範囲第4項記載の光電変換素子の製造方法。

6. 半導体微粒子からなる半導体層を用いた光電変換素子において、
上記半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを透明導電性基板上に塗布し、焼成を行うことにより上記半導体微粒子からなる半導体層を形成した後、上記半導体層に紫外光を照射し、上記半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって上記

半導体層中に残存する有機物を除去した
ことを特徴とする光電変換素子。

7. 半導体微粒子からなる半導体層を用いた光電変換素子において、
上記半導体層中に有機物が実質的に残留していない

5 ことを特徴とする光電変換素子。

8. 上記半導体層の炭素成分含有量が1原子%以下であることを特徴
とする請求の範囲第7項記載の光電変換素子。

9. 上記半導体層の炭素成分含有量が0.3原子%以下であることを
特徴とする請求の範囲第7項記載の光電変換素子。

10 10. 半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合した
ペーストを基板上に塗布し、焼成を行うことにより上記半導体微粒子
からなる半導体層を形成するようにした電子装置の製造方法において、
上記半導体層を形成した後、上記半導体層に紫外光を照射し、上記
半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって上記半導体層中に
15 残存する有機物を除去するようにした

ことを特徴とする電子装置の製造方法。

11. 半導体微粒子からなる半導体層を用いた電子装置において、
上記半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合した
ペーストを基板上に塗布し、焼成を行うことにより上記半導体微粒子
20 からなる半導体層を形成した後、上記半導体層に紫外光を照射し、上
記半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって上記半導体層中
に残存する有機物を除去した

ことを特徴とする電子装置。

12. 半導体微粒子からなる半導体層を用いた電子装置において、
25 上記半導体層中に有機物が実質的に残留していない
ことを特徴とする電子装置。

1 3. 半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを基板上に塗布し、焼成を行うことにより上記半導体微粒子からなる半導体層を形成するようにした半導体層の製造方法において、

5 上記半導体層を形成した後、上記半導体層に紫外光を照射し、上記半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって上記半導体層中に残存する有機物を除去するようにした

ことを特徴とする半導体層の製造方法。

1 4. 半導体微粒子からなる半導体層において、

10 上記半導体微粒子と高分子化合物からなるバインダーとを混合したペーストを基板上に塗布し、焼成を行うことにより上記半導体微粒子からなる半導体層を形成した後、上記半導体層に紫外光を照射し、上記半導体微粒子の光触媒作用を利用することによって上記半導体層中に残存する有機物を除去した

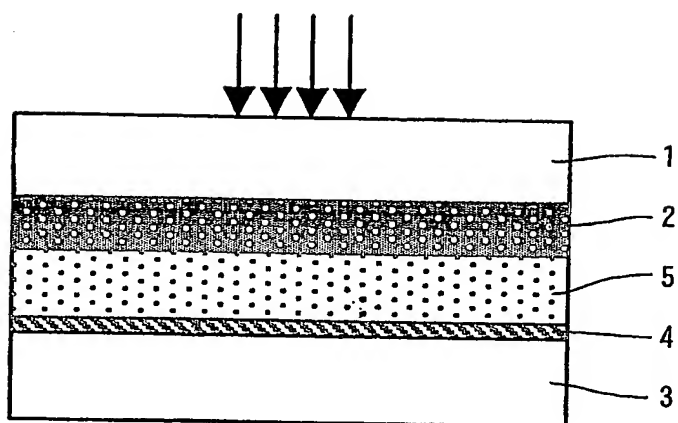
ことを特徴とする半導体層。

15 1 5. 半導体微粒子からなる半導体層において、

上記半導体層中に有機物が実質的に残留していないことを特徴とする半導体層。

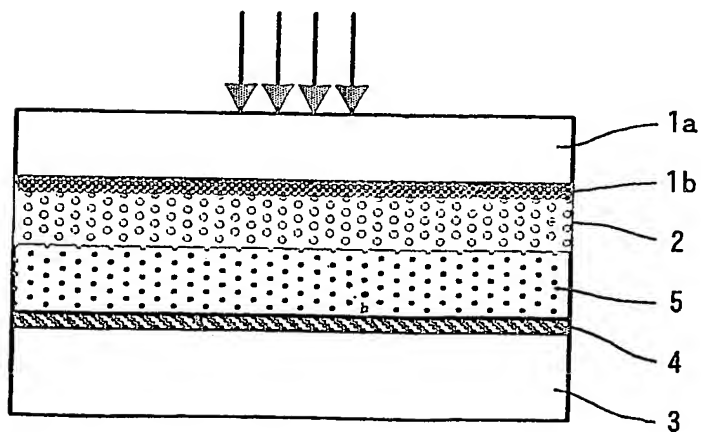
第 1 図

光

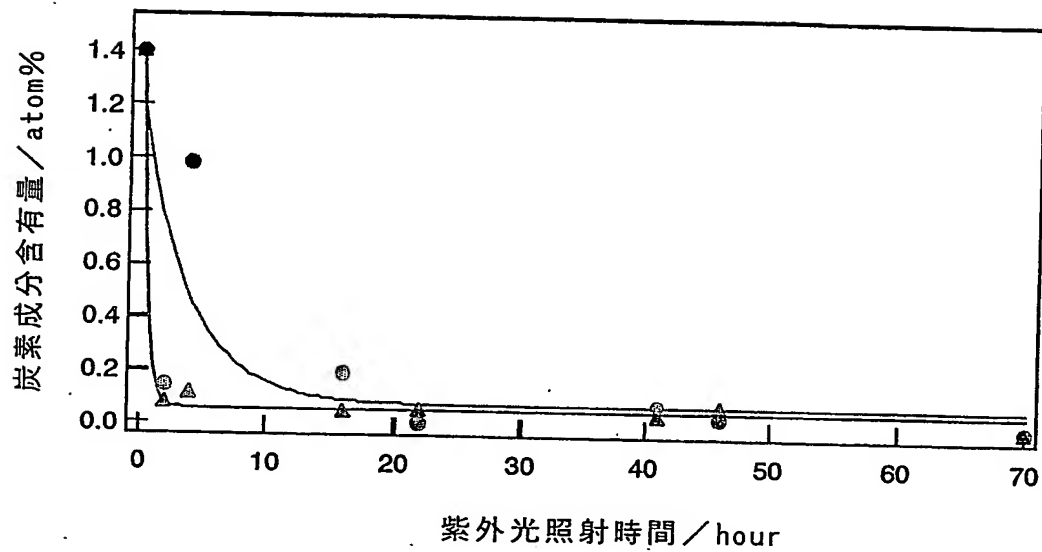


第 2 図

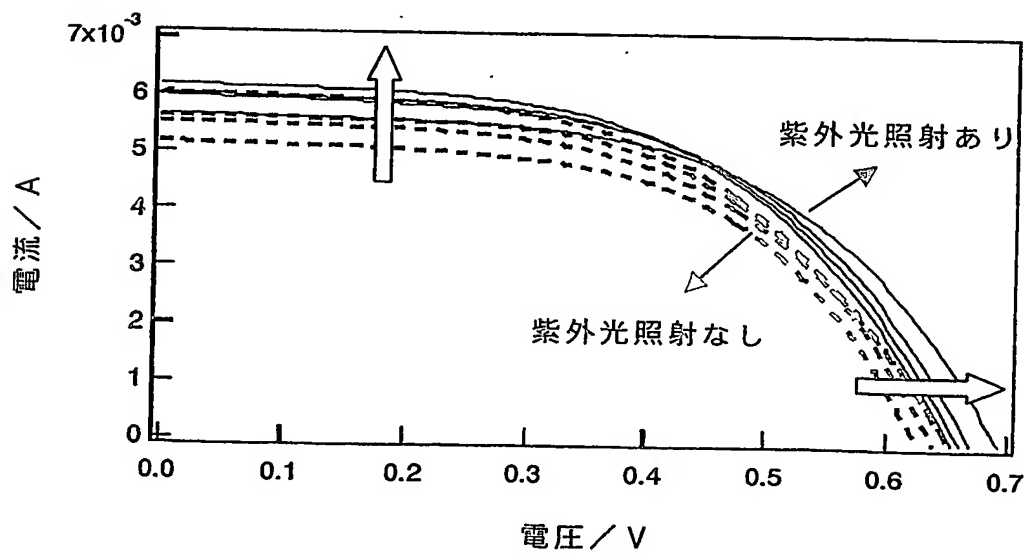
光



第 3 図



第 4 図



符号の説明

- 1 透明導電性基板
- 1 a 透明基板
- 1 b 透明電極
- 2 半導体層
- 3 透明基板
- 4 白金層
- 5 電解質層

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-289269 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 04 October, 2002 (04.10.02), Claims; Par. Nos. [0010], [0040] to [0042], [0056] to [0059] (Family: none)	1-15
X	US 2002/0015881 A1 (Yoshisada NAKAMURA), 07 February, 2002 (07.02.02), Par. Nos. [0048] to [0065]; Claims & JP 2001-357896 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 December, 2001 (26.12.01), Claims; Par. Nos. [0026] to [0031]	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

<p>"A" Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
02 February, 2004 (02.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-289269 A (株式会社豊田中央研究所) 2002. 10.04 【特許請求の範囲】、【0010】、【0040】-【004 2】、【0056】-【0059】 (ファミリーなし)	1-15
X	US 2002/0015881 A1 (Yoshisada Nakamura) 2002. 02.07 [0048]-[0065], Claims & JP 2001-357896 A (富士写真フイルム株式会社) 200 1.12.26 【特許請求の範囲】、【0026】-【0031】	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

4X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.